

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019746

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C08G 59/62  
C08K 3/36  
C08K 5/5317  
C08L 21/00  
C08L 63/00  
H05K 1/03  
// H05K 3/46

(21)Application number : 11-195472

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 09.07.1999

(72)Inventor : SAITO SEIICHI

NAGAYAMA NOBUHIRO

## (54) FLAME RETARDANT EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of exhibiting good flame retardance without containing a halogen, excellent in tracking and heat resistances, etc., and useful as a composition for buildup by including a specific phosphorus-containing compound and a polyvalent epoxy compound.

SOLUTION: This composition comprises (A) a compound represented by the formula (R is H or glycidyl;

R1 to R11 are each H or a 1-4C alkyl; X is a direct bond, a 1-4C alkylene or a 1-4C alkylidene; n1 and n2 are each 0 or 1; m is  $\geq 1$ ) and (B) a polyvalent epoxy

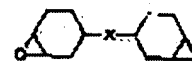
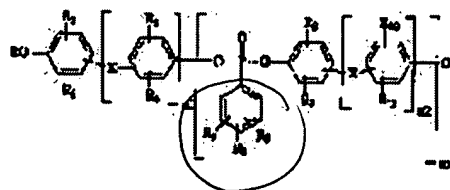
compound [preferably a compound represented by

formula II (X is a 1-8C alkyl or the like)]. All or a part of the component A is preferably preadded to the

component B. The component A is used in an amount of preferably  $\geq 5$  wt.% and the

component B is used in an amount of preferably 3-95 wt.% in the composition. Furthermore,

the composition preferably contains (C) a nitrogen-containing compound in an amount of 1-30 wt.% in the composition.



AN 2001:58477 CAPLUS  
 DN 134:102053  
 ED Entered STN: 24 Jan 2001  
 TI Halogen-free flame retardant epoxy resin compositions with excellent heat and moisture resistance  
 IN Saito, Seiichi; Nagayama, Nobuhiro  
 PA Asahi Denka Kogyo K. K., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.  
 CODEN: JKXXAF

DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08G059-62  
 ICS C08K003-36; C08K005-5317; C08L021-00; C08L063-00; H05K001-03; H05K003-46

CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)  
 Section cross-reference(s): 76

FAN. CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2001019746	A2	20010123	JP 1999-195472	19990709 <--
PRAI JP 1999-195472		19990709		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2001019746	ICM	C08G059-62
	ICS	C08K003-36; C08K005-5317; C08L021-00; C08L063-00; H05K001-03; H05K003-46
	IPCI	C08G0059-62 [ICM,7]; C08K0003-36 [ICS,7]; C08K0005-5317 [ICS,7]; C08L0021-00 [ICS,7]; C08L0063-00 [ICS,7]; H05K0001-03 [ICS,7]; H05K0003-46 [ICS,7]
	IPCR	C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-62 [I,A]; C08K0003-00 [I,C*]; C08K0003-36 [I,A]; C08K0005-00 [I,C*]; C08K0005-5317 [I,A]; C08L0021-00 [I,A]; C08L0021-00 [I,C*]; C08L0063-00 [I,A]; C08L0063-00 [I,C*]; H05K0001-03 [I,A]; H05K0001-03 [I,C*]; H05K0003-46 [N,A]; H05K0003-46 [N,C*]

AB The compns., useful in building up printed circuit boards, contain  $RQ_1[XQ_2]n_1[OP:O(Y)OQ_3(XQ_4)n_2]mO_3[R = H, \text{glycidyl}; Q_1-4 = (\text{mono- or di-C1-4 alkyl-substituted}) \text{phenylene}; X = \text{direct bond}; C_1-4 \text{ alkylene or alkylidene}, O, S, CO, SO, SO_2; Y = (\text{mono-, di-, or tri-C1-4 alkyl-substituted}) \text{phenyl}; n_1, n_2 = 0, 1; m \geq 1]$  and polyvalent epoxy compds. Thus, a reaction products of 195 g phenylphosphonic dichloride and 165 g hydroquinone was reacted with 760 g bisphenol A epoxy resin to give a polymer, 100 parts of which was cured with 48.8 parts novolak to give a test piece showing glass-transition temperature 142°, water absorption 0.3% over 24 h, and fire resistance (UL 94) V-0.

ST fire resistance novolak curing epoxy resin; phenylphosphonic chloride hydroquinone bisphenol copolymer crosslinking; heat resistance epoxy printed circuit board

IT Phenolic resins, uses  
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses) (epoxy; phosphonate group-containing epoxy resin compns. with good fire, heat, and moisture resistance)

IT Phenolic resins, uses  
 RL: MOA (Modifier or additive use); RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses) (novolak, crosslinking agent; phosphonate group-containing epoxy resin compns. with good fire, heat, and moisture resistance)

IT Epoxy resins, uses  
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses) (phenolic; phosphonate group-containing epoxy resin compns. with good fire, heat, and moisture resistance)

IT Crosslinking agents  
Fire-resistant materials  
Printed circuit boards  
    (phosphonate group-containing epoxy resin compns. with good fire, heat, and  
    moisture resistance)

IT Rubber, uses  
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
    (phosphonate group-containing epoxy resin compns. with good fire, heat, and  
    moisture resistance)

IT 194485-42-2P 318948-85-5P 318948-86-6P  
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM  
    (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
    (novolak-crosslinked; phosphonate group-containing epoxy resin compns. with  
    good fire, heat, and moisture resistance)

IT 7631-86-9, Silica, uses  
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
    (phosphonate group-containing epoxy resin compns. with good fire, heat, and  
    moisture resistance)

DERWENT-ACC-NO: 2001-400810

DERWENT-WEEK: 200143

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New halogenfree flame retarded epoxy resin composition  
used for glass epoxy copper laminates or printed  
distribution boards comprise organophosphorous compounds  
and polyhydric epoxy compounds

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI DENKA KOGYO KK[ASAE]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0195472 (July 9, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 2001019746 A</u>	January 23, 2001	N/A	009	C08G 059/62

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001019746A	N/A	1999P-0195472	July 9, 1999

INT-CL (IPC): C08G059/62, C08K003/36, C08K005/5317, C08L021/00,  
C08L063/00, H05K001/03, H05K003/46

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001019746A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Flame retarded epoxy resin composition consisting of  
organophosphorous compounds (I) and polyhydric epoxy compounds is new.

DETAILED DESCRIPTION - Flame retarded epoxy resin composition consisting of (a)  
compounds of formula (I) added in advance to (b) polyhydric epoxy compounds and  
(c) nitrogen-containing compounds is new.

R = H or glycidyl;

R1 - R11 = H or 1-4C alkyl;

X = direct bond, 1-4C alkylene or alkylidene, -O-, -S-, -CO-, -SO- or -SO2-;

n1, n2 = 0 or 1;

m = 1 or greater (preferably, 1-4).

An INDEPENDENT CLAIM is also included for a new flame retarded epoxy resin  
composition specially for buildup use consisting of (a) (I), (b) polyhydric  
epoxy compounds containing compounds of formula (II) and (d) silica, rubber  
and/or phenol novolak-type hardener.

X = 1-8C alkyl or alkylidene.

USE - Used for glass epoxy copper laminates or printed distribution boards.

ADVANTAGE - Excelling in flame retardation, thermal resistance, moisture  
resistance and tracking resistance in spite of containing no halogen.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: NEW HALOGEN FREE FLAME RETARD EPOXY RESIN COMPOSITION GLASS EPOXY  
COPPER LAMINATE PRINT DISTRIBUTE BOARD COMPRISE COMPOUND EPOXY  
COMPOUND

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention shows the fire retardancy which was excellent in a halogen free-lancer's fire-resistant epoxy resin constituent, and the detail without containing a halogen, moreover is excellent in thermal resistance, moisture resistance, and tracking resistance, and relates to the epoxy resin constituent especially useful as a constituent for build ups which can offer glass epoxy copper clad laminate and the printed wired board excellent in further various properties.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in addition to fire retardancy, about the electrical and electric equipment and an electronic product, a demand called fewer harmful nature and higher safety is growing with the rise of the interest about safety to a global environmental problem and the body. That is, the electrical and electric equipment and an electronic product not only cannot burn easily, but it is requested that there is little generating of harmful nature gas or emitting smoke. Conventionally, although the printed wired board in which the electrical and electric equipment and electronic parts are carried has the substrate which usually consists of glass epoxy, generally the bromination epoxy resin which contains the bromine which acts as a flame retarder as an epoxy resin currently used there, especially the tetrabromobisphenol A mold epoxy resin are used.

[0003] Although such a bromination epoxy resin has good fire retardancy, since it generates hydrogen halide (hydrogen bromide) gas harmful at the time of combustion, the use is being controlled. Therefore, the constituent which blended a non-halogen series flame retardant, for example, a nitride, phosphorus compounds, an inorganic compound, etc. with the usual epoxy resin is developed. However, these fire retardancy grant nature additive has a bad influence on hardening of an epoxy resin, or has the problem of reducing the moisture resistance of a hardening constituent.

[0004] For example, although using a reactant phosphoric ester compound was proposed by JP,10-195178,A, since it becomes, or a part became the three-dimensional structure, the viscosity of an epoxy resin increased that it will be easy to absorb moisture if phosphoric ester is incorporated into resin and workability fell greatly, it was not practical.

[0005] Moreover, it is indicated by JP,47-39300,A that the equimolar demineralization acid polymerization object of phenylphosphonic acid dichloride and hydroquinone is useful as a flame retarder. However, there is no concrete publication that it is useful to flameproofing of an epoxy resin in this official report, furthermore it is not indicated at all that it is useful to flameproofing of the hardenability constituent for build ups. Moreover, the above-mentioned polymerization object indicated by this official report was not practical for incorporating into the structure of an epoxy resin with polymerization degree 5 - a-ten number, and a high molecular weight object, and when it used as an addition mold flame retarder, it had the fault which falls the physical properties of resin.

[0006] Therefore, the purpose of this invention is excellent in tracking resistance, thermal resistance, moisture resistance, etc., and is to offer an epoxy resin constituent useful as a constituent for build ups especially while it shows fire retardancy good [ without including a halogen ].

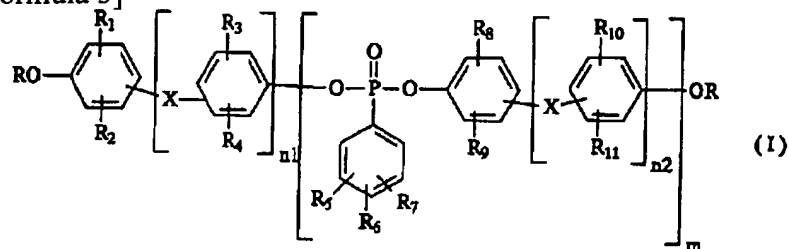
[0007]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention persons' repeating research wholeheartedly, the constituent which consists of a specific phosphorus-containing compound and a specific multiple-valued epoxy compound carried out the knowledge of the ability to attain the above-mentioned purpose.

[0008] This invention offers the fire-resistant epoxy resin constituent which was made based on the above-mentioned knowledge and consists of a compound expressed with the general formula (I) of following [-ized 3] (it is the same as the above [-izing 1]), and a multiple-valued epoxy compound.

[0009]

[Formula 3]



(式中、Rは水素原子又はグリシジル基を表し、R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、Xは直接結合、炭素原子数1～4のアルキレン基若しくはアルキリデン基、-O-、-S-、-CO-、-SO-又は-SO<sub>2</sub>-を表し、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>は各々独立に0又は1の数を表し、mは1以上の数を表す。)

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the fire-resistant epoxy resin constituent of this invention is explained to a detail.

[0011] In the compound expressed with the above-mentioned general formula (I) used for this invention, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the second butyl, tertiary butyl, etc. are mentioned as an alkyl group of the carbon atomic numbers 1-4 expressed with R<sub>1</sub>-R<sub>11</sub>.

[0012] Moreover, as an alkylene group of the carbon atomic numbers 1-4 expressed with X in the above-mentioned general formula (I), methylene, ethylene, trimethylene, tetramethylen, etc. are mentioned and ethylidene, propylidene, 2, and 2-propylidene, butylidene, etc. are mentioned as an alkylidene radical.

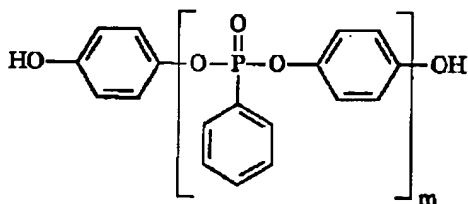
[0013] Moreover, m in the above-mentioned general formula (I) is one or more numbers, and especially 1-4 are desirable. When larger than 4, it becomes less practical [ in respect of reactivity, viscosity, etc. ] for becoming a high molecular weight object and incorporating into the structure of an epoxy resin.

[0014] Specifically as a compound expressed with the above-mentioned general formula (I), the following compound No.1 - No.4 grade is mentioned.

[0015]

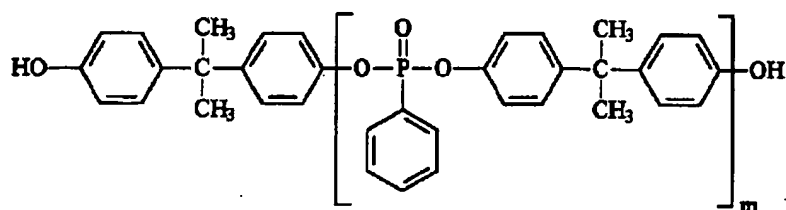
[Formula 4]

化合物No. 1

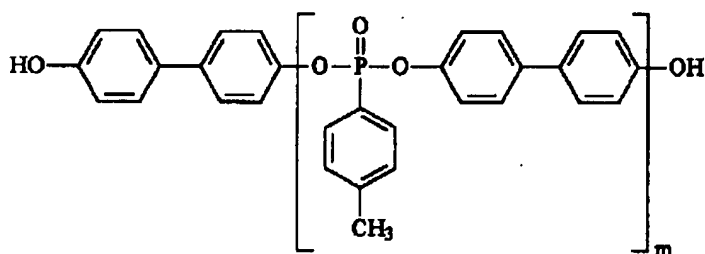


[0016]

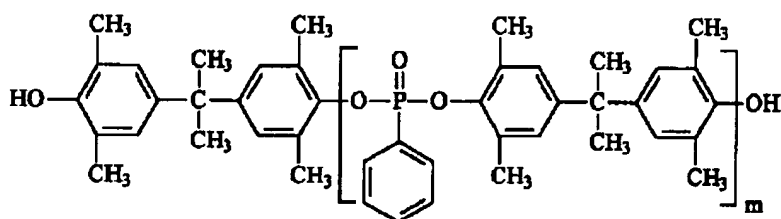
[Formula 5]  
化合物No. 2



[0017]  
[Formula 6]  
化合物No. 3



[0018]  
[Formula 7]  
化合物No. 4



[0019] It is carrying out a demineralization acid reaction, using the catalyst of a magnesium chloride etc. as the synthetic approach of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I), and the compound whose R in the above-mentioned general formula (I) is a hydrogen atom can compound easily aryl phosphonic acid dichloride, such as phenylphosphonic dichloride, and dihydric phenol compounds, such as hydroquinone. Although a non-solvent is also possible for a reaction, since the reaction in an elevated temperature is needed with the rise of viscosity, it is desirable to use tetrachloroethane, a nitrobenzene, propylene glycol monomethyl acetate, etc. Moreover, the compound whose R is a glycidyl group is compoundable at reacting this compound with epichlorohydrin and a conventional method if needed. When facing compounding the compound expressed with the above-mentioned general formula (I) and using for electronic-parts relation, in order to maintain an electrical property, it is desirable to make a chlorine content low by adsorbent processing, alkali-cleaning processing, rinsing processing, etc.

[0020] Aryl phosphonic-acid dichloride at the time of compounding the compound expressed with the above-mentioned general formula (I): As for dihydric phenol, 1:1.2-1:2 are desirable, and 1:1.3 to 1:1.8 is more desirable. 1:1. It is hard coming to treat viscosity less than by two, in case it introduces into an epoxy resin, since a product becomes the amount of macromolecules highly. Moreover, since 1:2 super-\*\*\*\*\* and unreacted dihydric phenol are included so much, a purification process becomes complicated or the physical properties of the epoxy resin constituent obtained fall, it is not practical.

[0021] The amount of the compound used expressed with the above-mentioned general formula (I) is 10 % of the weight still more preferably 5% of the weight or more preferably among the constituent of this

invention. Fire retardancy sufficient at less than 5 % of the weight is hard to be acquired.

[0022] In this invention, although the compound and multiple-valued epoxy compound which are expressed with the above-mentioned general formula (I) can also be used as those mixture, it is desirable to use as a compound with which all or some of compound expressed with the above-mentioned general formula (I) is beforehand added to the above-mentioned multiple-valued epoxy compound.

[0023] The compound expressed with the above-mentioned general formula (I) is applicable to an epoxy resin as follows according to whether R in this type (I) is a hydrogen atom, or it is a glycidyl group. That is, since it is a polyhydric-phenol compound, the compound whose R is a hydrogen atom is used as a fire-resistant epoxy resin curing agent. Moreover, it is used as a curing agent, and also it reacts with a superfluous multiple-valued epoxy compound beforehand, and is good as a fire-resistant amount epoxy compound of macromolecules. Moreover, the compound whose R is a glycidyl group is an epoxy compound of itself fire retardancy, and can be used for an epoxy resin as it is.

[0024] as the curing agent whose compound expressed with the above-mentioned general formula (I) used as these fire-resistant epoxy resin curing agents or a fire-resistant epoxy compound is the constituent of an epoxy resin constituent, or an epoxy compound -- independent -- or other curing agents and epoxy compounds -- \*\* -- it is using and the fire-resistant epoxy resin constituent of this invention can be offered.

[0025] As a multiple-valued epoxy compound used for this invention, an aromatic series epoxy compound, an alicycle group epoxy compound, an aliphatic series epoxy compound, etc. are used. As an aromatic series epoxy compound, they are hydroquinone, resorcinol, and bisphenol A, for example. The glycidyl ether compound of polyhydric phenols, such as a Bisphenol F, 4, and 4'-dihydroxy biphenyl, a novolak, and tetrabromobisphenol A, is mentioned. Moreover, cyclohexene oxide and the cyclopentene oxide content compound which are obtained by carrying out epoxidation of the poly glycidyl ether or the cyclohexene of polyhydric alcohol which has at least one or more alicyclic rings, or the cyclopentene ring content compound with an oxidizer as an alicycle group epoxy compound are mentioned. For example, hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl -3, 4-epoxycyclohexyl carboxylate, 3, 4-epoxy-1-methylcyclohexyl -3, 4-epoxy-1-methyl hexane carboxylate, The 6-methyl -3, the 4-epoxy cyclo HEKISHI methyl-6-methyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate, The 3 and 4-epoxy-3-methylcyclohexyl methyl -3, 4-epoxy-3-methylcyclohexane carboxylate, 3, the 4-epoxy-5-methylcyclohexyl methyl -3, 4-epoxy-5-methylcyclohexane carboxylate, A bis(3, 4-epoxycyclohexyl methyl) horse mackerel peat, methylenebis (3, 4-epoxy cyclohexane), A 2 and 2-bis(3, 4-epoxycyclohexyl) propane, dicyclopentadiene diepoxide, KISHIRU etc. is mentioned to an ethylene screw (3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate), epoxy hexahydrophthalic acid dioctyl, and epoxy hexahydrophthalic acid G 2-ethyl. As an aliphatic series epoxy compound, moreover, aliphatic series polyhydric alcohol or poly glycidyl ether of the alkylene oxide addition product, The homopolymer compounded by the vinyl polymerization of the poly glycidyl ester of aliphatic series long-chain polybasic acid, glycidyl acrylate, or glycidyl methacrylate, The copolymer compounded by the vinyl polymerization of glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, and other vinyl monomers is mentioned. As a typical compound 1,4-butanediol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, The triglycidyl ether of a glycerol, the triglycidyl ether of trimethylol propane, The tetraglycidyl ether of a sorbitol, the hexa glycidyl ether of dipentaerythritol, The glycidyl ether of polyhydric alcohol, such as diglycidyl ether of a polyethylene glycol, and diglycidyl ether of a polypropylene glycol, Moreover, the poly glycidyl ether of the polyether polyol obtained by adding one sort or two sorts or more of alkylene oxide to aliphatic series polyhydric alcohol, such as propylene glycol, trimethylol propane, and a glycerol, The diglycidyl ester of an aliphatic series long-chain NI base acid is mentioned. Furthermore, the monoglycidyl ether of the monoglycidyl ether of aliphatic series higher alcohol, a phenol, cresol, butylphenol, and the polyether alcohol obtained by adding alkylene oxide to these, the glycidyl ester of a higher fatty acid, epoxidized soybean oil, epoxy stearin acid octyl, epoxy butyl stearate, epoxidation polybutadiene, etc. are mentioned.

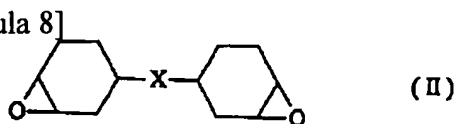
[0026] Since the hardened material of the epoxy resin constituent obtained is excellent in a water resisting property and softening temperature when the compound expressed with the general formula (II)



of following [-ized 8] is contained, the above-mentioned multiple-valued epoxy compound is desirable. The epoxy resin constituent of this invention using the multiple-valued epoxy compound which contains the compound expressed with this general formula (II) as the above-mentioned multiple-valued epoxy compound is useful as a constituent for build ups (hardenability constituent).

[0027]

[Formula 8]



(式中、Xは炭素原子数1～8のアルキル基又はアルキリテン基を表す。)

[0028] The amount of the above-mentioned multiple-valued epoxy compound used is 5 - 60 % of the weight still more preferably three to 95% of the weight preferably among the constituent of this invention. At less than 3 % of the weight, the addition effectiveness in the physical properties of the epoxy resin constituent obtained is hard to accept, and since the loadings of the compound expressed with the above-mentioned general formula (I) will become less than 5% of the weight if it exceeds 95 % of the weight, there is a possibility that fire retardancy may become inadequate. Moreover, when the above-mentioned multiple-valued epoxy compound contains the compound expressed with the above-mentioned general formula (II), the content of the compound expressed with the above-mentioned general formula (II) is 10 % of the weight still more preferably 5% of the weight or more preferably among the above-mentioned multiple-valued epoxy compound. At less than 5 % of the weight, the addition effectiveness is hard to accept.

[0029] Other epoxy resin curing agents can be used together in the fire-resistant epoxy resin constituent of this invention. As the above-mentioned epoxy resin curing agent, photoinitiators, such as a latency curing agent, polyamine compound, a polyphenol compound, and a cation system photoinitiator, etc. are mentioned.

[0030] As a latency curing agent, they are a dicyandiamide, hydrazide, and an imidazole compound, Amine adduct, sulfonium salt, onium salt, ketimine, an acid anhydride, the third class amine, etc. are mentioned. Here, as the above-mentioned acid anhydride, a phthalic-acid anhydride, trimellitic anhydride, a pyromellitic acid anhydride, a tetrahydrophthalic anhydride, a hexahydrophthalic anhydride, a maleic-acid anhydride, a succinic-acid anhydride, etc. are mentioned, for example. These latency curing agent gives a 1 liquid type hardenability constituent, and since it is easy handling, it is desirable.

[0031] As polyamine compound, for example Ethylenediamine, diethylenetriamine, Aliphatic series polyamine, such as triethylenetetramine, a MENSENJI amine, Isophorone diamine, bis(4-amino-3-methylcyclohexyl) methane, Alicycle group polyamine, such as bis(aminomethyl) cyclohexane, 3, and 9-bis(3-aminopropyl) 2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane, The fatty amine, m-phenylenediamine which have rings, such as meta xylene diamine, Aromatic series polyamine, such as 2 and 2-bis(4-aminophenyl) propane, diamino diphenylmethane, diaminodiphenyl sulfone, alpha, and alpha-bis(4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene, is mentioned.

[0032] As a polyphenol compound, a phenol novolak, o-cresol novolak, t-butylphenol novolak, dicyclopentadiene cresol, terpene diphenol, a TERUPENJI catechol, 1 and 1, 3-tris (3-tertiary butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl) butane, butylidenebis (3-tertiary butyl-4-hydroxy-6-methylphenyl), etc. are mentioned, for example. Since the electrical property of the epoxy resin constituent obtained and mechanical strength are suitable for the laminate, a phenol novolak is [ among these ] desirable.

[0033] As a photoinitiator, for example A benzophenone, a phenyl biphenyl ketone, A 1-hydroxy-1-benzoyl cyclohexane, benzyl, benzyl dimethyl ketal, A 1-benzyl-1-dimethylamino-1-(4'-morpholino benzoyl) propane, A 2-mol HORIRU-2-(4'-methyl mercapto) benzoyl propane, A thioxan ton, a 1-Krol-4-propoxy thioxan ton, an isopropyl thioxan ton, A diethyl thioxan ton, ethyl anthraquinone, a 4-benzoyl-4'-methyl diphenyl sulfide, Benzoin butyl ether, a 2-hydroxy-2-benzoyl propane, A 2-hydroxy-

2-(4'-isopropyl benzoyl) propane, 4-butyl benzoyl trichloromethane, 4-phenoxy benzoyl dichloromethane, Benzoylformic acid methyl, 1, a 7-bis(9'-acridinyl) heptane, 9-n-butyl -3, a 6-bis(2'-morpholino ISOBUCHI roil) carbazole, The 9-n-octyl -3, a 6-bis(2'-morpholino ISOBUCHI roil) carbazole, The 2-methyl -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, The 2-phenyl -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, The 2-naphthyl -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(N-n-butyl-3'-carbazolyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(N-(2"-methoxy -1"-methylethoxy carbonylmethyl)-3'-carbazolyl)-4 and 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine etc. is mentioned.

[0034] These photoinitiators may be used combining one sort of well-known photopolymerization accelerators, such as a benzoic-acid system or a tertiary-amine system, or two sorts or more. As for a photoinitiator, it is desirable among the constituent of this invention to contain 0.1 to 30% of the weight. At less than 0.1 % of the weight, when [ than 30 % of the weight ] more [ the addition effectiveness may not be acquired and ], the mechanical strength of a hardened material may fall.

[0035] As the light source used for the polymerization in the case of using a photoinitiator, using the well-known light sources, such as a high pressure mercury vapor lamp, a metal halide lamp, and a xenon lamp, it is emitting Lewis acid from the above-mentioned photoinitiator by the exposure of activity energy lines, such as ultraviolet rays, an electron ray, an X-ray, a radiation, and a RF, and the epoxy resin in a constituent is stiffened. As these light sources, the light source which has the wavelength of 400nm or less is effective.

[0036] In order to raise fire retardancy further in the fire-resistant epoxy resin constituent of this invention, to it, it is desirable to use a nitrogen-containing compound together. As a nitrogen-containing compound, a melamine and its derivative, cyanuric acid and its derivative, guanamine, its derivative, etc. are mentioned. However, since physical properties are influenced greatly, as for using as a derivative according to the physical properties required of an epoxy resin, it is desirable that the compound which has the 1st class amino group or the 2nd class amino groups, such as a melamine, is the curing agent of an epoxy resin, and the epoxy resin which will be obtained if it blends so much stiffens etc. For example, as a melamine derivative, the phenol resin containing a nitrogen atom etc. is mentioned into the molecule obtained as copolycondensation resin of a phenolic compound, a melamine compound, and an aldehyde compound. Needless to say, phenol resin can be used as a curing agent of an epoxy resin.

[0037] The amount of the above-mentioned nitrogen-containing compound used is 3 - 20 % of the weight still more preferably one to 30% of the weight preferably among the constituent of this invention. At less than 1 % of the weight, a fire-resistant improvement effect is hard to accept, when it exceeds 30 % of the weight, the mechanical strength of resin falls and there is a possibility of becoming less practical.

[0038] Resin other than other hardenability compounds, a hardening accelerator, and an epoxy resin, a screen-stencil disposition top agent, other flame retarders, a fire-resistant assistant, a bulking agent, a solvent, etc. are added by the fire-resistant epoxy resin constituent of this invention if needed.

[0039] Moreover, when using the fire-resistant epoxy resin constituent of this invention as a constituent for build ups, it is desirable to use for this constituent additives usually used for an epoxy resin constituent, such as various hardening accelerators, a screen-stencil disposition top agent, a flame retarder, a fire-resistant assistant, and a dispersibility amelioration agent, if needed.

[0040] As the above-mentioned hardening accelerator, imidazole compounds, such as triphenyl phosphine, diazabicycloundecen, 2 and 4, 6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol and 2-ethyl-4-methylimidazole, and 1-benzyl-2-methylimidazole, are mentioned. These hardening accelerators are independent, or can be combined two or more sorts and can be used. A hardening accelerator is used in sufficient small quantity to promote hardening of an epoxy resin.

[0041] The resin (rubber) which improves the shock resistance excellent in the elasticity of butadiene rubber, nitrile rubber, butadiene-styrene rubber, acrylonitrile-butadiene rubber, acrylonitrile-butadiene-styrene rubber, ethylene-propylene rubber, etc. as resin other than the above-mentioned epoxy resin is desirable in respect of mechanical strength.

[0042] The above-mentioned bulking agent is for giving an additional flame retarder, thermal resistance, and moisture resistance to an epoxy resin constituent. As a bulking agent, inorganic bulking agents, such

as talc, a silica, an alumina, an aluminum hydroxide, and a magnesium hydroxide, can be mentioned, and it is independent, or two or more sorts can be combined and it can use. When a silica is used, since it excels in the electrical property of the epoxy resin constituent obtained, it is [ among these ] desirable.

[0043] When using the epoxy resin constituent of this invention as a constituent for build ups, to this constituent, the thing of a silica, rubber, or a phenol novolak mold-curing agent for which a kind is added at least is desirable. in this case, \*\* [ need / a phenol novolak mold-curing agent / the addition of a silica is 1 - 50 % of the weight preferably among the constituent of this invention, the addition of rubber is 1 - 30 % of the weight preferably, and / for hardening / an epoxy resin ] -- it is used suitably. The point which discovers sufficient addition effectiveness to more than each minimum of the addition of a silica and rubber is desirable, and the point which raises further the demand physical properties as a constituent for build ups to below each upper limit is desirable.

[0044] The epoxy resin constituent of this invention mentioned above dilutes this with suitable organic solvents, such as propylene glycol monomethyl ether, can apply and infiltrate a varnish, nothing, and this at porous glass base materials, such as a nonwoven glass fabric and a glass cloth, and can manufacture prepreg by the usual method of heating. Moreover, after laying copper foil on top of one side or both sides of two or more sheet superposition and its laminated structure for this prepreg, this can be heated and pressurized on condition that usual, and glass epoxy copper clad laminate can be obtained. A laminate is obtained if copper foil is not used at this time. A multilayer board is superposition and this about prepreg and copper foil at least to one side of the inner strake after forming a circuit in copper clad laminate (inner strake) and carrying out etching processing of the copper foil subsequently 170 degrees C and 40kg/cm<sup>2</sup> It can manufacture by the usual method of heating and pressurizing for 90 minutes by the pressure. Furthermore, after a printed wired board forms a through hole in copper clad laminate or a multilayer board and performs through hole plating, it can be manufactured by the usual method of forming a predetermined circuit.

[0045] Especially the fire-resistant epoxy resin constituent of this invention is preferably used as a constituent for build ups, is useful to glass epoxy copper clad laminate, and still more useful to the printed wired board using this etc.

[0046]

[Example] Hereafter, the example of manufacture and an example explain this invention still more concretely. However, this invention is not restricted at all by the example of these manufactures, and the example.

[0047] To 140 degrees C, the temperature up of 195g [ of example of manufacture A phenylphosphonic dichloride ] (one mol) and hydroquinone 165g (1.5 mols) and the anhydrous salt-ized magnesium 0.95g (0.01 mols) was carried out, and it was held for 30 minutes in 2 hours. It cooled to 100 degrees C, propylene glycol monomethyl acetate (henceforth "PGMAC") 123g was added, 200ml of phosphoric-acid water washed 2.6%, and pure water washed 3 times further. Reduced pressure dehydration deliquoring was carried out at 100-110 degrees C, PGMAC191g was added, and 478g (99% of yield) of PGMAC solutions of compound No.1 was obtained.

[0048] 760g [ of the bisphenol A mold epoxy resins ] (weight per epoxy equivalent: 190) and triphenyl phosphine 6.29g is added in 478g of PGMAC solutions of obtained compound No.1, and it is 2 at 115-120 degrees C. The time amount reaction was carried out, it took out after cooling, and the 1238g solution was obtained. The obtained solutions were 2.49% (calculated value: 2.50%) of Lynn content, and weight per epoxy equivalent 422 (calculated value: 414). It was used for the following performance tests, having used the obtained epoxy compound as the sample compound 1.

[0049] Example of manufacture B hydroquinone was replaced with bisphenol A, and 773g (99% of yield) of PGMAC solutions of compound No.2 was obtained like the example A of manufacture except having used 309g of PGMAC(s) at the time of 200g and drawing for PGMAC at the time of rinsing.

[0050] Epichlorohydrin 925g (ten mols), tetramethyl ammonium chloride 3g, and 80g (two mols) of sodium hydroxides were added in 773g of PGMAC solutions of obtained compound No.2, and it reacted to them at 80-100 degrees C for 3 hours, it took out after cooling, and the 885g solution was obtained. The obtained solutions were 3.48% (calculated value: 3.50%) of Lynn content, and weight per epoxy

equivalent 464 (calculated value: 443). It was used for the following performance tests, having used the obtained epoxy compound as the sample compound 2.

[0051] The compound given in the example 1 table 1 was fully mixed, and it applied so that a knife coating machine might be used and the thickness after desiccation might be set to 30 micrometers on a surface treatment aluminum plate. After carrying out heat desiccation for 5 minutes at 80 degrees C, it baked for 30 minutes at 150 more degrees C, and the hardened material was obtained. About the obtained hardened material, it is JIS. Based on K7198, glass transition temperature (T<sub>g</sub>) was based on distilled water at the room temperature, water absorption was based on UL-94 by the weight rate of increase after 24-hour immersion (%), and fire retardancy was evaluated. Those results are shown in Table 1. However, the loadings of the sample compounds 1 and 2 and the comparison compounds 1 and 2 are combination as solid content except a solvent, and all loadings show the weight section.

[0052]

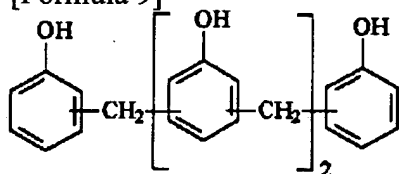
[Table 1]

	実施例			比較例	
	1-1	1-2	1-3	1-1	1-2
試料化合物No. 1	100		80		
試料化合物No. 2		100			
比較化合物1 <sup>*1</sup>				100	
比較化合物2 <sup>*2</sup>					100
DCA <sup>*3</sup>			20		
硬化剤1 <sup>*4</sup>	48.8	44.4	39.1	65.8	81.3
硬化剤2 <sup>*5</sup>			5		
硬化促進剤 <sup>*6</sup>	1	1	1	1	1
レベリング剤 <sup>*7</sup>	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
シリカ	15	15	15	15	15
T <sub>g</sub>	142	139	155	116	109
吸水率	0.3	0.4	0.2	1.8	
難燃性	V0	V0	V0	V1	V1

[0053] In addition, the detail of \*1-\*7 in Table 1 is as being shown below.

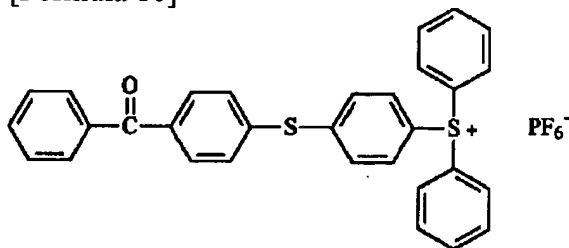
1/4 (mol) mixture \*2: phenylphosphonic acid dichloride / hydroquinone of phosphorus oxychloride / hydroquinone / phenol = 1/2/1 (mol) condensate and bisphenol A diglycidyl ether (weight per epoxy equivalent = 190) = \*1: 1/1 A condensate (Mol) 1/4 (weight ratio) mixture \*3: 2 of (a mean molecular weight 9000) and bisphenol A diglycidyl ether (weight per epoxy equivalent = 190), 2-bis(3, 4-epoxycyclohexyl) propane \*4: The phenol novolak expressed with following [-ized 9] [0054]

[Formula 9]



[0055] \*5: The photoinitiator expressed with following [-ized 10] [0056]

[Formula 10]



[0057] \*6: -- 2, 4, and 6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol \*7: Fluorad FC-430 (fluorochemical surfactant: 3M (U.S.) company make)

[0058]

[Effect of the Invention] The epoxy resin constituent of this invention shows the fire retardancy which was excellent without containing a halogen, and, moreover, is excellent in thermal resistance, moisture resistance, and tracking resistance. Therefore, if the epoxy resin constituent of this invention is used, glass epoxy copper clad laminate can be offered and the printed wired board which was excellent in various properties using this glass epoxy copper clad laminate can be manufactured further.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

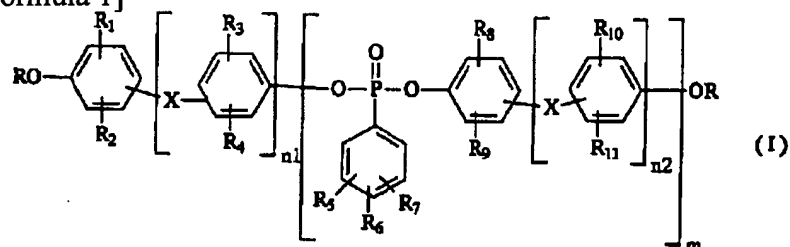
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The fire-resistant epoxy resin constituent which consists of a compound expressed with the general formula (I) of following [-ized 1], and a multiple-valued epoxy compound.

## [Formula 1]



(式中、Rは水素原子又はグリシジル基を表し、 $R_1 \sim R_{11}$ は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、Xは直接結合、炭素原子数1～4のアルキレン基若しくはアルキリデン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 又は $-SO_2-$ を表し、 $n_1$ 及び $n_2$ は各々独立に0又は1の数を表し、 $m$ は1以上の数を表す。)

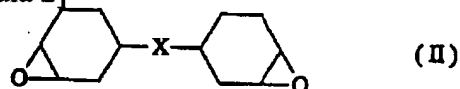
[Claim 2] The fire-resistant epoxy resin constituent according to claim 1 whose  $m$  in the above-mentioned general formula (I) is 1-4.

[Claim 3] The fire-resistant epoxy resin constituent according to claim 1 or 2 with which all or some of compound expressed with the above-mentioned general formula (I) is beforehand added to the above-mentioned multiple-valued epoxy compound.

[Claim 4] The fire-resistant epoxy resin constituent containing a nitrogen-containing compound according to claim 1 or 2.

[Claim 5] The fire-resistant epoxy resin constituent according to claim 1 or 2 which is a constituent for build ups with which the above-mentioned multiple-valued epoxy compound contains the compound expressed with the general formula (II) of following [-ized 2].

## [Formula 2]



(式中、Xは炭素原子数1～8のアルキル基又はアルキリデン基を表す。)

[Claim 6] The fire-resistant epoxy resin constituent according to claim 5 which was chosen from the group which consists of a silica, rubber, and a phenol novolak mold-curing agent and which had a kind added at least.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-19746

(P2001-19746A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/36		C 0 8 K 3/36	4 J 0 3 6
	5/5317		5 E 3 4 6
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	
	63/00		
			C
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-195472

(22) 出願日 平成11年7月9日 (1999.7.9)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 吉藤 誠一

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電

化工業株式会社内

(72) 発明者 永山 信宏

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電

化工業株式会社内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲンを含まずに良好な難燃性を示すとともに、耐トラッキング性、耐熱性及び耐湿性に優れ、特にビルドアップ用組成物として有用なエポキシ樹脂組成物を提供すること。

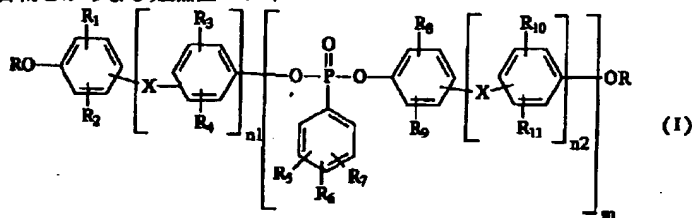
【解決手段】 本発明は、特定構造を有する含リン化合物と多価エポキシ化合物とからなる難燃性エポキシ樹脂組成物である。上記含リン化合物は、好ましくは低分子量体である。上記含リン化合物の全部又は一部は上記多価エポキシ化合物に予め付加されていることが好ましい。本発明の組成物は、含窒素化合物を含有していることが好ましい。また、本発明は、上記多価エポキシ化合物が特定構造の化合物を含有し、更にシリカ、ゴム及びフェノールノボラック型硬化剤からなる群より選択された少なくとも一種を添加されたビルドアップ用組成物等である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記〔化1〕の一般式（I）で表される化合物と多価エポキシ化合物とからなる難燃性エポキシ\*

\* 樹脂組成物。

【化1】



（式中、Rは水素原子又はグリシジル基を表し、R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、Xは直接結合、炭素原子数1～4のアルキレン基若しくはアルキリデン基、-O-、-S-、-CO-、-SO-又は-SO<sub>2</sub>-を表し、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>は各々独立に0又は1の数を表し、mは1以上の数を表す。）

【請求項2】 上記一般式（I）中のmが、1～4である請求項1記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

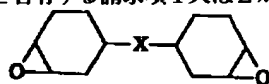
【請求項3】 上記一般式（I）で表される化合物の全部又は一部が、上記多価エポキシ化合物に予め付加されている請求項1又は2記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 含窒素化合物を含有する請求項1又は2※

※記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 上記多価エポキシ化合物が下記〔化2〕の一般式（II）で表される化合物を含有する、ビルドアップ用組成物である請求項1又は2記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【化2】



(II)

（式中、Xは炭素原子数1～8のアルキル基又はアルキリデン基を表す。）

【請求項6】 シリカ、ゴム及びフェノールノボラック型硬化剤からなる群より選択された少なくとも一種を添加された請求項5記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物、詳細には、ハロゲン含有しないで優れた難燃性を示し、しかも耐熱性、耐湿性、耐トラッキング性に優れ、ガラスエポキシ銅張積層板、更には種々の特性に優れたプリント配線板を提供し得る、特にビルドアップ用組成物として有用なエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、世界的な環境問題、人体に対する安全性についての関心の高まりとともに、電気・電子製品については、難燃性に加えて、より少ない有害性、より高い安全性という要求が増大している。すなわち、電気・電子製品は、単に燃えにくいだけでなく、有害性ガスや発煙の発生が少ないことが要望されている。従来、電気・電子部品を搭載するプリント配線板は、通常ガラスエポキシからなる基板を有するが、そこに使用されているエポキシ樹脂とし★50

★ては、難燃剤として作用する臭素を含有する臭素化エポキシ樹脂、特にテトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂が一般に使用されている。

【0003】このような臭素化エポキシ樹脂は、良好な難燃性を有するものの、燃焼時に有害なハロゲン化水素（臭化水素）ガスを発生するため、その使用が抑制されつつある。そのため、通常のエポキシ樹脂に非ハロゲン系難燃剤、例えば、窒素化合物、リン化合物、無機化合物等を配合した組成物が開発されている。しかしながら、これら難燃付与性添加剤は、エポキシ樹脂の硬化に悪影響を及ぼしたり、硬化組成物の耐湿性を低下させる等の問題がある。

【0004】例えば、特開平10-195178号公報には、反応性のリン酸エステル化合物を用いることが提案されているが、リン酸エステルが樹脂中に組み込まれると吸湿し易くなったり、一部が3次元構造になってエポキシ樹脂の粘度が増大し、作業性が大きく低下するため、実用的ではなかった。

【0005】また、特開昭47-39300号公報には、フェニルホスホン酸ジクロリドとハイドロキノンの等モル脱塩酸重合物が難燃剤として有用であることが記載されている。しかし、該公報にはエポキシ樹脂の難



燃化に有用であるとの具体的記載はなく、ましてビルドアップ用硬化性組成物の難燃化に有用であることは何等記載されていない。また、該公報に記載された上記重合物は、重合度5～数十と高分子量体でエポキシ樹脂の構造中に組み込むには実用的ではなく、添加型難燃剤として用いた場合には、樹脂の物性を低下する欠点があった。

【0006】従って、本発明の目的は、ハロゲンを含まずに良好な難燃性を示すとともに、耐トラッキング性、耐熱性及び耐湿性に優れ、特にビルドアップ用組成物として有用なエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

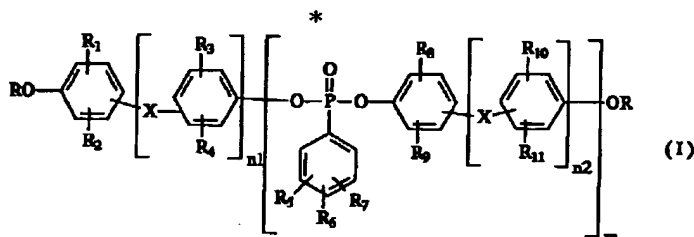
\*【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の含リン化合物と多価エポキシ化合物とからなる組成物が、上記の目的を達成し得ることを知見した。

【0008】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、下記〔化3〕（前記〔化1〕と同じ）の一般式（I）で表される化合物と多価エポキシ化合物とからなる難燃性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0009】

〔化3〕



（式中、Rは水素原子又はグリシジル基を表し、R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、Xは直接結合、炭素原子数1～4のアルキレン基若しくはアルキリデン基、-O-、-S-、-C(=O)-、-S(=O)-又は-SO<sub>2</sub>-を表し、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>は各々独立に0又は1の数を表し、mは1以上の数を表す。）

【0010】

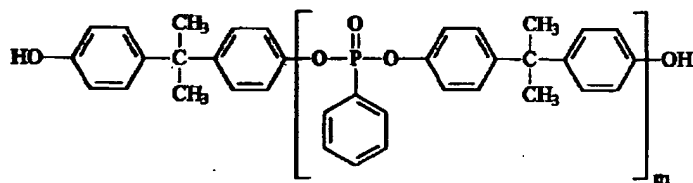
【発明の実施の形態】以下、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物について詳細に説明する。

【0011】本発明に用いられる上記一般式（I）で表される化合物において、R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>で表される炭素原子数1～4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル等が挙げられる。

【0012】また、上記一般式（I）におけるXで表される炭素原子数1～4のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン等が挙げられ、アルキリデン基としては、エチリデン、プロピリデン、2-プロピリデン、ブチリデン等が挙げられる。

【0013】また、上記一般式（I）におけるmは、1以上の数であり、特に1～4が好ましい。4より大きい※

化合物No. 2



【0017】

★ ★【化6】

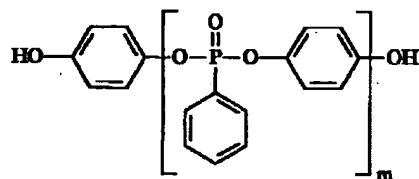
※と、高分子量体となってエポキシ樹脂の構造中に組み込むには反応性、粘度等の点で実用的でなくなる。

【0014】上記一般式（I）で表される化合物としては、具体的には、下記の化合物No. 1～No. 4等が挙げられる。

【0015】

〔化4〕

化合物No. 1



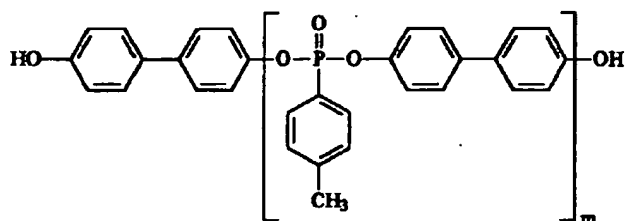
【0016】

〔化5〕

5

化合物No. 3

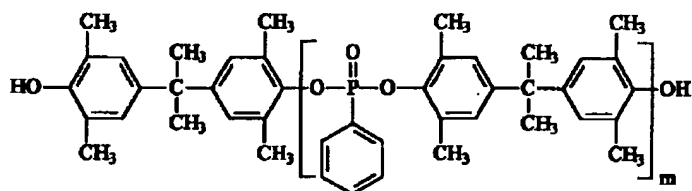
6



【0018】

\* \* 【化7】

化合物No. 4



【0019】上記一般式(I)で表される化合物の合成方法としては、フェニルホスホン酸ジクロライド等のアリールホスホン酸ジクロライドと、ハイドロキノン等の2価フェノール化合物とを塩化マグネシウム等の触媒を用いて脱塩酸反応することで、上記一般式(I)におけるRが水素原子である化合物が容易に合成できる。無溶媒でも反応は可能であるが、粘度の上昇により高温での反応が必要となるため、テトラクロロエタン、ニトロベンゼン、プロピレングリコールモノメチルアセテート等を用いることが好ましい。また、この化合物を必要に応じてエピクロヒドリンと常法により反応することでRがグリシジル基である化合物が合成できる。上記一般式(I)で表される化合物を合成するに際しては、電子部品関連に用いる場合に電気特性を維持するために吸着剤処理、アルカリ洗浄処理、水洗処理等により塩素含有量を低くすることが好ましい。

【0020】上記一般式(I)で表される化合物を合成する際のアリールホスホン酸ジクロライド：2価フェノールは、1：1、2～1：2が好ましく、1：1、3～1：1、8がより好ましい。1：1、2未満では生成物が高分子量になるためエポキシ樹脂に導入する際に粘度が高く扱いにくくなる。また、1：2超であると未反応の2価フェノールを多量に含むため精製工程が煩雑になったり、得られるエポキシ樹脂組成物の物性が低下するので実用的でない。

【0021】上記一般式(I)で表される化合物の使用量は、本発明の組成物中、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%である。5重量%未満では十分な難燃性が得られ難い。

【0022】本発明において、上記一般式(I)で表される化合物及び多価エポキシ化合物は、それらの混合物として用いることもできるが、上記一般式(I)で表される化合物の全部又は一部が上記多価エポキシ化合物に予め付加されている化合物として用いることが好まし

※い。

20

【0023】上記一般式(I)で表される化合物は、該式(I)中のRが水素原子であるか又はグリシジル基であるかに応じて、以下のようにエポキシ樹脂に適用することができる。即ち、Rが水素原子である化合物は、多価フェノール化合物であるので難燃性エポキシ樹脂硬化剤として用いられる。また、硬化剤として用いられる他、予め過剰の多価エポキシ化合物と反応して難燃性の高分子量エポキシ化合物としてもよい。また、Rがグリシジル基である化合物は、それ自体難燃性のエポキシ化合物であり、エポキシ樹脂にそのまま用いることができる。

30

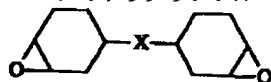
【0024】これらの難燃性エポキシ樹脂硬化剤又は難燃性エポキシ化合物として用いられる上記一般式(I)で表される化合物は、エポキシ樹脂組成物の構成成分である硬化剤又はエポキシ化合物として単独で又は他の硬化剤やエポキシ化合物とともに用いることで、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物を提供できる。

40

【0025】本発明に用いられる多価エポキシ化合物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物等が用いられる。芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ノボラック、テトラブロモビスフェノールA等の多価フェノールのグリシジルエーテル化合物が挙げられる。また、脂環族エポキシ化合物としては、少なくとも1個以上の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又はシクロヘキセンやシクロペンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイドやシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。例えば、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-

※50

-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-1-メチルヘキサカルボキシレート、6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサメチル-6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサメチル-3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサカルボキシレート、3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサメチル-3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキサメチル)アジペート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジエポキシ、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられる。また、脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキシサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートのビニル重合により合成したホモポリマー、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとその他のビニルモノマーとのビニル重合により合成したコポリマー等が挙げられ、代表的な化合物として、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジル\*



(II)

(式中、Xは炭素原子数1~8のアルキル基又はアルキリデン基を表す。)

【0028】上記多価エポキシ化合物の使用量は、本発明の組成物中、好ましくは3~95重量%、更に好ましくは5~60重量%である。3重量%未満では得られるエポキシ樹脂組成物の物性における添加効果が認められ難く、95重量%を超えると上記一般式(I)で表される化合物の配合量が5重量%未満になるので難燃性が不十分となるおそれがある。また、上記多価エポキシ化合物が上記一般式(II)で表される化合物を含有する場合、上記一般式(II)で表される化合物の含有量は、上記多価エポキシ化合物中、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%である。5重量%未満では添加効果が認められ難い。

【0029】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物には、他のエポキシ樹脂硬化剤を併用することができる。上記エポキシ樹脂硬化剤としては、潜在性硬化剤、ポリアミン化合物、ポリフェノール化合物及びカチオン系光開始剤等の光開始剤等が挙げられる。

【0030】潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミ ※50

\*エーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル、またプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキシサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。更に、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、また、これらにアルキレンオキシサイドを付加することによって得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

【0026】上記多価エポキシ化合物は、下記〔化8〕の一般式(II)で表される化合物を含有していると、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物が耐水性、軟化点で優れるので好ましい。上記多価エポキシ化合物として、該一般式(II)で表される化合物を含有する多価エポキシ化合物を用いた本発明のエポキシ樹脂組成物は、ビルドアップ用組成物(硬化性組成物)として有用である。

【0027】

〔化8〕

※ド、ヒドラジド、イミダゾール化合物、アミンアダクト、スルホニウム塩、オニウム塩、ケチミン、酸無水物、三級アミン等が挙げられる。ここで、上記酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物等が挙げられる。これら潜在性硬化剤は、一液型の硬化性組成物を与え、取り扱いが容易なので好ましい。

【0031】ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン等の脂肪族ポリアミン、m-キシレンジアミン等の芳香環を有する脂肪族アミン、m-フェニレンジアミン、2,

2-ビス(4-アミノフェニル)アロバン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族ポリアミンが挙げられる。

【0032】ポリフェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、テルベンジフェノール、テルベンジカテコール、1,1,3-トリス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、ブチリデンビス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)等が挙げられる。これらのうち、フェノールノボラックは、得られるエポキシ樹脂組成物の電気特性、機械強度が積層板に適しているのが好ましい。

【0033】光開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、フェニルビフェニルケトン、1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルシクロヘキサン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、1-ベンジル-1-ジメチルアミノ-1-(4'-モルホリノベンゾイル)アロバン、2-モルホリル-2-(4'-メチルメルカプト)ベンゾイルアロバン、チオキサントン、1-クロル-4-アロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチルアントラキノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ベンゾインブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-ベンゾイルアロバン、2-ヒドロキシ-2-(4'-イソプロピルベンゾイル)アロバン、4-ブチルベンゾイルトリクロロメタン、4-フェノキシベンゾイルジクロロメタン、ベンゾイル蟻酸メチル、1,7-ビス(9'-アクリジニル)ヘプタン、9-n-ブチル-3,6-ビス(2'-モルホリノイソブチロイル)カルバゾール、9-n-オクチル-3,6-ビス(2'-モルホリノイソブチロイル)カルバゾール、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(N-n-ブチル-3'-カルバゾリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(N-(2'-メトキシ-1"-メチルエトキシカルボニルメチル)-3'-カルバゾリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

【0034】これらの光開始剤は、安息香酸系又は第三級アミン系等の公知の光重合促進剤の1種又は2種以上と組み合わせて用いても良い。光開始剤は、本発明の組成物中、0.1~30重量%含有していることが好ましい。0.1重量%未満では添加効果が得られないことがあり、30重量%より多いと硬化物の機械強度が低下することがある。

【0035】光開始剤を用いる場合の重合に用いる光源

としては、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等の公知の光源を用い、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等の活性エネルギー線の照射により上記光開始剤からルイス酸を放出することで、組成物中のエポキシ樹脂を硬化させる。これら光源としては、400nm以下の波長を有する光源が有効である。

【0036】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物には、更に難燃性を向上させるために、含窒素化合物を併用することが好ましい。含窒素化合物としては、メラミン及びその誘導体、シアヌル酸及びその誘導体、グアニン及びその誘導体等が挙げられる。但し、メラミン等の1級アミノ基又は2級アミノ基を有する化合物はエポキシ樹脂の硬化剤であり、多量に配合すると得られるエポキシ樹脂が脆化する等、物性に大きく影響するのでエポキシ樹脂に要求される物性に応じて誘導体として用いることが好ましい。例えば、メラミン誘導体としては、フェノール化合物とメラミン化合物とアルデヒド化合物との共縮合樹脂として得られる分子中に窒素原子を含有するフェノール樹脂等が挙げられる。いうまでもなく、フェノール樹脂は、エポキシ樹脂の硬化剤として用いることが出来る。

【0037】上記含窒素化合物の使用量は、本発明の組成物中、好ましくは1~30重量%、更に好ましくは3~20重量%である。1重量%未満では難燃性の改善効果が認められ難く、30重量%を超えると樹脂の機械強度が低下して実用的でなくなるおそれがある。

【0038】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて他の硬化性化合物、硬化促進剤、エポキシ樹脂以外の樹脂、スクリーン印刷性向上剤、他の難燃剤、難燃助剤、充填剤、溶剤等が添加される。

【0039】また、本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物をビルドアップ用組成物として用いる場合、該組成物には、種々の硬化促進剤、スクリーン印刷性向上剤、難燃剤、難燃助剤、分散性改良剤等、通常エポキシ樹脂組成物に用いられる添加剤を必要に応じて用いることが好ましい。

【0040】上記硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン、ジアザビスクロウンデセン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)フェノール及び2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物が挙げられる。これら硬化促進剤は、単独で又は2種以上組み合わせ用いることができる。硬化促進剤は、エポキシ樹脂の硬化を促進するに十分な少量で用いられる。

【0041】上記エポキシ樹脂以外の樹脂としては、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブタジエン-スチレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンゴム、エチレン-プロピレンゴム等の弾性に優れた耐衝撃性を改良する樹脂(ゴム)が、機械強度の点で好ましい。

【0042】上記充填剤は、エポキシ樹脂組成物に付加的な難燃剤、耐熱性、耐湿性を付与するためのものである。充填剤としては、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機充填剤が挙げられ、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらのうち、シリカを用いると、得られるエポキシ樹脂組成物の電気特性に優れるので好ましい。

【0043】本発明のエポキシ樹脂組成物をビルドアップ用組成物として用いる場合、該組成物には、シリカ、ゴム又はフェノールノボラック型硬化剤の少なくとも一種が添加されていることが好ましい。この場合、本発明の組成物中、シリカの添加量は好ましくは1〜50重量%であり、ゴムの添加量は好ましくは1〜30重量%であり、フェノールノボラック型硬化剤はエポキシ樹脂の硬化に必要な量適宜用いられる。シリカ及びゴムの添加量は、十分な添加効果を発現する点からそれぞれの下限以上が好ましく、また、ビルドアップ用組成物としての要求物性を更に向上させる点からそれぞれの上限以下が好ましい。

【0044】上述した本発明のエポキシ樹脂組成物は、これをプロピレングリコールモノメチルエーテル等の好適な有機溶媒で希釈してワニスとなし、これをガラス不織布、ガラス織布等の多孔質ガラス基材に塗布・含浸させ、加熱するという通常の方法によりアブリレグを製造することができる。また、このアブリレグを複数枚重ね合わせ、その積層構造の片面又は両面に銅箔を重ね合わせた後、これを通常の条件で加熱・加圧してガラスエポキシ銅張積層板を得ることができる。このとき、銅箔を用いなければ、積層板が得られる。多層板は、銅張積層板（内層板）に回路を形成し、次いで銅箔をエッチング処理した後、内層板の少なくとも片面にアブリレグ及び銅箔を重ね合わせ、これを例えば170℃、40kg/cm<sup>2</sup>の圧力で90分間加熱・加圧するという通常の方法により製造することができる。更に、プリント配線板は、銅張積層板又は多層板にスルーホールを形成し、スルーホールメッキを行った後、所定の回路を形成するという通常の方法により製造することができる。

【0045】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、特に、ビルドアップ用組成物として好ましく用いられ、ガラスエポキシ銅張積層板に有用であり、更にこれを用いたプリント配線板等に有用である。

#### 【0046】

【実施例】以下、本発明を製造例、実施例により更に具体的に説明する。しかしながら、本発明は、これら製造例、実施例により何等制限されるものではない。

#### 【0047】製造例A

フェニルホスホン酸ジクロライド195g（1モル）、

ハイドロキノン165g（1.5モル）、無水塩化マグネシウム0.95g（0.01モル）を2時間で140℃まで昇温して30分間保持した。100℃まで冷却してプロピレングリコールモノメチルアセテート（以下、「PGMAC」という）123gを加え、2.6%リン酸水200mlで洗浄し、更に純水で3回洗浄した。100〜110℃で減圧脱水脱溶媒し、PGMAC191gを加えて、化合物No. 1のPGMAC溶液478g（収率99%）を得た。

【0048】得られた化合物No. 1のPGMAC溶液478gにビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量：190）760g、トリフェニルホスフィン6.29gを添加して115〜120℃で2時間反応し、冷却後取出して、1238gの溶液を得た。得られた溶液は、リン含有率2.49%（計算値：2.50%）、エポキシ当量422（計算値：414）であった。得られたエポキシ化合物を試料化合物1として以下の性能試験に用いた。

#### 【0049】製造例B

ハイドロキノンにビスフェノールAに代え、水洗時のPGMACを200g、取出し時のPGMACを309g用いた以外は製造例Aと同様にして化合物No. 2のPGMAC溶液773g（収率99%）を得た。

【0050】得られた化合物No. 2のPGMAC溶液773gにエピクロロヒドリン925g（10モル）、テトラメチルアンモニウムクロリド3g、水酸化ナトリウム80g（2モル）を添加して80〜100℃で3時間反応し、冷却後取出して、885gの溶液を得た。得られた溶液は、リン含有率3.48%（計算値：3.50%）、エポキシ当量464（計算値：443）であった。得られたエポキシ化合物を試料化合物2として以下の性能試験に用いた。

#### 【0051】実施例1

表1記載の配合物を十分に混合し、表面処理アルミニウム板上にナイフコーターを用いて乾燥後の膜厚が30μmになるように塗布した。80℃で5分間熱乾燥した後、更に150℃で30分間ベーキングして硬化物を得た。得られた硬化物について、JIS K7198に基づいてガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を、室温で蒸留水に24時間浸漬後の重量増加率（%）で吸水率を、UL-94に基づき難燃性を評価した。それらの結果を表1に示す。但し、試料化合物1、2及び比較化合物1、2の配合量は溶媒を除く固形分としての配合であり、配合量は全て重量部を示す。

#### 【0052】

#### 【表1】

13

14

	実施例			比較例	
	1-1	1-2	1-3	1-1	1-2
試料化合物No. 1	100		80		
試料化合物No. 2		100			
比較化合物1 <sup>*1</sup>				100	
比較化合物2 <sup>*2</sup>					100
DCA <sup>*3</sup>			20		
硬化剤1 <sup>*4</sup>	48.8	44.4	39.1	85.8	81.3
硬化剤2 <sup>*5</sup>			5		
硬化促進剤 <sup>*6</sup>	1	1	1	1	1
レベリング剤 <sup>*7</sup>	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
シリカ	15	15	15	15	15
Tg	142	139	155	116	109
吸水率	0.3	0.4	0.2	1.8	
難燃性	V0	V0	V0	V1	V1

【0053】尚、表1中の\*1～\*7の詳細は、以下に示す通りである。

\*1：オキシ塩化リン/ハイドロキノン/フェノール＝1/2/1（モル）縮合物とビスフェノールAジグリシジルエーテル（エポキシ当量＝190）との1/4（モル）混合物

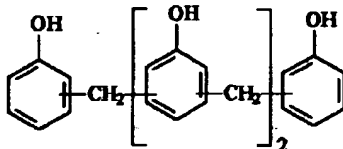
\*2：フェニルホスホン酸ジクロリド/ハイドロキノン＝1/1（モル）縮合物（平均分子量9000）とビスフェノールAジグリシジルエーテル（エポキシ当量＝190）との1/4（重量比）混合物

\*3：2，2-ビス（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロパン

\*4：下記【化9】で表されるフェノールノボラック

【0054】

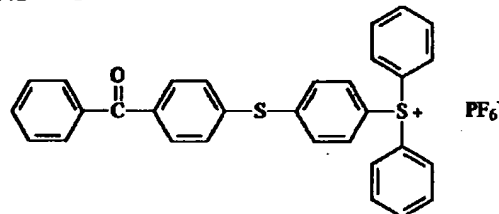
【化9】



【0055】\*5：下記【化10】で表される光開始剤\*

\*【0056】

【化10】



【0057】\*6：2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール

\*7：フロラードFC-430（フッ素系界面活性剤：3M（米国）社製）

【0058】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、ハロゲンを含むしないで優れた難燃性を示し、しかも耐熱性、耐湿性、耐トラッキング性に優れたものである。従って、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いれば、ガラスエポキシ銅張積層板を提供することができ、更に、このガラスエポキシ銅張積層板を用いて種々の特性に優れたプリント配線板を製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テマコード(参考)

H05K 1/03

610

H05K 1/03

610L

// H05K 3/46

3/46

T

Fターム(参考) 4J002 AC02Z CC04Y CD001 CD011  
CD021 CD03X CD031 CD081  
CD11X CD161 CD191 DJ017  
EW126 FD13X FD136 GQ05  
4J036 AJ01 AJ09 AK13 DA10 DB05  
DB06 DC02 DD07 FA05 FB07  
GA01 GA03 JA08  
5E346 AA05 AA06 AA12 CC09 EE02  
EE06 EE09 EE13 GG28 HH16